

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-225078

(P2001-225078A)

(43) 公開日 平成13年8月21日 (2001.8.21)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	テマコード* (参考)
C 0 2 F 1/469		B 0 1 D 61/46	5 0 0
B 0 1 D 61/46	5 0 0	61/48	
61/48		69/12	
69/12		C 0 2 F 1/46	1 0 3

審査請求 未請求 請求項の数 7 O L (全 8 頁)

(21) 出願番号	特願2000-370807 (P2000-370807)	(71) 出願人	000000044 旭硝子株式会社 東京都千代田区有楽町一丁目12番1号
(22) 出願日	平成12年12月6日 (2000.12.6)	(72) 発明者	菅家 良雄 神奈川県横浜市神奈川区羽沢町1150番地 旭硝子株式会内
(31) 優先権主張番号	特願平11-351946	(72) 発明者	松村 幸夫 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
(32) 優先日	平成11年12月10日 (1999.12.10)	(72) 発明者	戸田 洋 千葉県市原市五井海岸10番地 旭硝子株式 会社内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)	(74) 代理人	100108741 弁理士 渡邊 順之

(54) 【発明の名称】 電気再生式脱イオン水製造装置及び製造方法

(57) 【要約】

【課題】 硬度成分を含む被処理水から、長期間運転時に電圧上昇もなく、生産された脱イオン水に比抵抗の低下もない安定稼働の脱イオン水製造技術の提供。

【解決手段】 電気再生式脱イオン装置の陰イオン交換膜の陽極側に多孔度20~95%、最大孔径0.01~500μmで、しかも厚みが最大孔径の5倍以上でかつ10μm~10mmの多孔性陰イオン交換体層を設置することにより、陰イオン交換膜の陽極側表面での硬度成分の析出、蓄積を防止する。

BEST AVAILABLE COPY

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 陽極を備える陽極室と、陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室にイオン交換体を收容してなる電気再生式脱イオン水製造装置において、陰イオン交換膜の陽極側に、多孔度が20～95

%、最大孔径が0.01～500 $\mu$ mで、しかも厚みが最大孔径の5倍以上であってかつ10 $\mu$ m～10mmである多孔性陰イオン交換体層が設置されてなることを特徴とする電気再生式脱イオン水製造装置。

【請求項2】 陰イオン交換膜の陽極側に設置される多孔性陰イオン交換体層が、最大孔径0.01～10 $\mu$ mの微多孔性膜に陰イオン交換性官能基を具備させたものである請求項1記載の脱イオン水製造装置。

【請求項3】 陰イオン交換膜の陽極側に設置される多孔性陰イオン交換体層が、粒径1 $\mu$ m～1000 $\mu$ mの陰イオン交換樹脂100質量部とバインダー1～20質量部からなる、最大孔径が0.5～500 $\mu$ mの成形体である請求項1記載の脱イオン水製造装置。

【請求項4】 陰イオン交換膜の陽極側に設置される多孔性陰イオン交換体層が、平均径1～100 $\mu$ mの陰イオン交換繊維が20～2000g/m<sup>2</sup>に集積された最大孔径が0.1～500 $\mu$ mの集合体である請求項1記載の脱イオン水製造装置。

【請求項5】 陰イオン交換膜の陽極側に設置される多孔性陰イオン交換体層が、陰イオン交換膜と一体的に複層化されている請求項1ないし4のいずれか1項に記載の脱イオン水製造装置。

【請求項6】 陽極を備える陽極室と、陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室にイオン交換体を收容してなる脱イオン水製造装置を使用し、電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を供給し被処理水中の不純物イオンを除去する電気再生式脱イオン水製造方法において、陰イオン交換膜の陽極側に、多孔度が20～95%、最大孔径が0.01～500 $\mu$ mで、しかも厚みが最大孔径の5倍以上であってかつ10 $\mu$ m～10mmである多孔性陰イオン交換体層が設置されてなることを特徴とする電気再生式脱イオン水製造方法。

【請求項7】 脱塩室に供給する被処理水は、電導度が1～500 $\mu$ S/cmで硬度成分が炭酸カルシウム換算で10～5000ppbである請求項6記載の脱イオン水製造方法。

【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電気再生式脱イオン(以下EDIと称する)法により、脱イオン水を製造する方法に関する。詳しくは、医薬品製造工業、半導体製造工業、食料品工業等の各種製造業、又はボイラー水や研究施設などで用いられる純水もしくは超純水等といわれる高度に脱イオン化した脱イオン水を効率的に製造する方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来、脱イオン水の製造方法としてはイオン交換樹脂の充填床に被処理水を流し、不純物イオンをイオン交換樹脂に吸着させて除去することにより脱イオン水を得る方法が一般的である。そして、この方法では、交換・吸着能力の低下したイオン交換樹脂は再生することが必要であり、その再生は、通常酸やアルカリを用いて行われる。その結果、この方法では、面倒な再生操作と共にそれら酸やアルカリに起因する廃液が排出されるという問題がある。

【0003】このため再生の必要のない脱イオン水製造方法が望まれており、近年、酸やアルカリなどの薬液による再生操作が必要のないEDI法が開発され、実用化されてきている。この方法は、陰イオン交換膜と陽イオン交換膜とを交互に配置した電気透析槽の脱塩室に陰イオン交換樹脂と陽イオン交換樹脂の混合物を入れ、該脱塩室に被処理水を流すとともに、脱塩室と交互に形成、配置された濃縮室に濃縮水を流しながら電圧を印加して電気透析を行うものであり、それにより脱イオン水を製造すると共にイオン交換樹脂の再生をも同時に行うものであって、別途イオン交換樹脂の再生を行う必要のない方法である。

【0004】すなわち、従来のEDI法においては、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ陽極側がアニオン交換膜で区画され陰極側がカチオン交換膜で区画された脱塩室と陽極側がカチオン交換膜で区画され陰極側がアニオン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室に陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂を收容してなる脱イオン水製造装置を使用し、電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を流入させると共に、濃縮室に被処理水又は処理水の一部を濃縮水として流入させることにより、被処理水中の不純物イオンを除去するものである。

【0005】そして、この方法によれば、前記したとおり同時にイオン交換樹脂が連続的に再生されるため、酸やアルカリ等の薬液による再生工程とその再生に使用した廃液処理が不要であるという利点を有するものではあるが、その際、EDI装置は被処理水中のカルシウムイオンやマグネシウムイオン等の硬度成分により次第に電気抵抗が上昇し印加電圧の上昇または電流の低下を招き、更には脱塩性能の低下により生産される処理水の比

抵抗が低下する問題があった。

【0006】そのため、かかる問題を克服する方法は、既に数多く提案されており、それには、例えばEDI装置に供給する被処理水を予め逆浸透膜処理を2段階に可及的に硬度成分を除去した後EDI法の被処理水として供給する方法(特開平2-40220号)や、別途用意した酸性水生成電解槽で水を電気分解し陽極室で生成する酸性水をEDI法の濃縮室へ通水する方法(特開平10-128338号)がある。このような方法の採用によりEDI法の長期性能の安定は図れるが、投資コストの増大を招き、その結果、他の脱イオン方法との比較においてEDIシステムの利点が少なくなるという別の問題が生ずることになる。

【0007】そして、脱塩室に供給する被処理水を間歇的に弱酸性化し脱塩室内のイオン交換樹脂に強く吸着したイオン成分を間歇的に溶出する方法(特開平3-26390)も提案されているが、間歇処理時、処理水の比抵抗が低下する問題がある。また、アルカリ金属の塩酸塩あるいは硫酸塩水溶液を添加し電導度を100~800 $\mu\text{S}/\text{cm}$ とした液をEDI法の濃縮室へ供給することによりEDI法において流れる電流を安定化し高純度の処理水を得る方法(特開平9-24374号)も提案されているが、その性能の長期安定性については明らかにされてない。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、従来のEDI脱イオン水製造システム及びその後提案された長期安定化された改善脱イオン水製造方法等有する前記したところの問題を解決する方法に関し、特にEDI法において供給する被処理水の硬度成分等の不純物による性能低下を防止及び解消する新規EDI脱塩システムを提供することを発明の解決課題、すなわち目的とする。

【0009】そして、その課題について更に詳しく述べると、EDI法による従来の脱イオン水製造装置では、濃縮水が循環使用されていることもあり運転経過と共に濃縮室に硬度成分が濃縮され、その硬度成分(カルシウム、マグネシウム)イオンが、脱塩室より陰イオン交換膜を通して移動してきたOHイオン及び炭酸イオンと結合し水酸化物あるいは炭酸塩となり析出、蓄積することにより、電気抵抗を上昇させ、良好なイオン交換状態が損なわれることがあった。

【0010】本発明者の研究によると、濃縮室中のNaイオン、Caイオン、Mgイオン等の陽イオンは電位勾配により陰イオン交換膜付近に最も多く分布する。一方、脱塩室内にて水解離反応にて発生したOHイオンは陰イオン交換膜を透過移動し、濃縮室に到達するため陰イオン交換膜近傍は高濃度のOHイオンが存在することがわかった。その結果、濃縮室側の陰イオン交換膜表面及びその近傍において、Caイオン、Mgイオン等の硬度成分と、OHイオンや炭酸イオンとが、結合し水酸化

物あるいは炭酸塩の析出という現象を生じることが判明した。

【0011】本発明は、前記した研究の成果及び判明した事実を踏まえてなされたものであり、濃縮室側陰イオン交換膜表面での硬度成分の析出、蓄積を防止し、EDI装置の電気抵抗の上昇を抑制すると共に製造した脱イオン水には純度の低下のない、長期的に安定したEDI法による脱イオン水製造方法を提供することを目的とする。

【0012】

【課題を解決するための手段】本発明は、上記課題を解決するための電気再生式脱イオン水製造装置及び製造方法の発明であり、そのうちの脱イオン水製造装置は、陽極を備える陽極室と、陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室にイオン交換体を收容してなる電気再生式脱イオン水製造装置において、陰イオン交換膜の陽極側に、多孔度が20~95%、最大孔径が0.01~500 $\mu\text{m}$ で、しかも厚みが最大孔径の5倍以上であってかつ10 $\mu\text{m}$ ~10mmである多孔性陰イオン交換体層が設置されてなることを特徴とするものである。

【0013】また、電気再生式脱イオン水製造方法は、陽極を備える陽極室と、陰極を備える陰極室との間に陽イオン交換膜と陰イオン交換膜を交互に配列させ、陽極側が陰イオン交換膜で区画され陰極側が陽イオン交換膜で区画された脱塩室と陽極側が陽イオン交換膜で区画され陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを形成させた電気透析槽の脱塩室にイオン交換体を收容してなる脱イオン水製造装置を使用し、電圧を印加しながら脱塩室に被処理水を供給し被処理水中の不純物イオンを除去する電気再生式脱イオン水製造方法において、陰イオン交換膜の陽極側に、多孔度が20~95%、最大孔径が0.01~500 $\mu\text{m}$ で、しかも厚みが最大孔径の5倍以上であってかつ10 $\mu\text{m}$ ~10mmである多孔性陰イオン交換体層が設置されてなることを特徴とするものである。

【0014】そして、本発明では、前記した手段を採用することにより、特に陰イオン交換膜の陽極側に多孔性陰イオン交換体層を配置することにより、陰イオン交換膜表面及びその近傍における濃縮室側での硬度成分の析出、蓄積が防止でき、EDI脱イオン水製造装置を長期運転しても電圧上昇が抑制できると共に製造された脱イオン水の比抵抗も低下することがない。また、本発明において、陰イオン交換膜の陽極側に多孔性イオン交換体層を設置することで、硬度成分の析出、蓄積が防止でき硬度成分による電気抵抗の上昇が抑制できる共に、製造

された脱イオン水の比抵抗が低下せず脱イオン性能の低下も抑制できることの理由あるいは機構等については、十分に説明しているわけではないが、本発明者は一応以下のように推測している。

【0015】前述したように、従来のEDI装置においては、陰イオン交換膜の陽極側表面はOHイオン濃度が高く、また電位勾配によりカルシウムイオンやマグネシウムイオン濃度も上昇しているが、本発明では、陰イオン交換膜の陽極側に多孔性陰イオン交換体層を設置にしたことにより、OHイオンの濃縮液への拡散希釈が、多孔性表面により促進され、該膜表面におけるOHイオン濃度の速やかな低減が図られる。他方、硬度成分イオンは、多孔性陰イオン交換体層が存在し、その内部に侵入し難くなり、OHイオンと硬度成分イオンとが接触し反応する機会が低減する。以上のようなことで、陰イオン交換膜陽極側表面における硬度成分の析出、蓄積が抑制され、電気抵抗や脱イオン性能が安定するものと、本発明者は推測している。

【0016】以上の説明は、本発明の理解を助けるために述べたものであり、かかる説明により本発明が限定されるものではなく、本発明は特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることは言うまでもない。また、以下に本発明で採用することのできる発明の実施例の形態を述べるが、本発明はその記載によって限定されるものではなく、特許請求の範囲の記載によって特定されるものであることは、前記同様言うまでもない。

【0017】

【発明の実施の形態】本発明における、陰イオン交換膜と、その陽極側に設置される多孔度が20～95%、最大孔径が0.01～500 $\mu$ mで、しかも厚みが最大孔径の5倍以上であってかつ10 $\mu$ m～10mmである多孔性陰イオン交換体層との設置状態については、両者が一体化して形成されている場合と、両者を個別に別体で製造し一体化せずに密接配置する場合とがあり、それについて製造工程上の差違等で大別すると以下の3通りの方法があげられる。第1は、陰イオン交換膜の作成時に、少なくとも片面に多孔度が20～95%で、最大孔径が0.01～500 $\mu$ mで、しかも厚みが最大孔径の5倍以上であってかつ10 $\mu$ m～10mmである多孔性陰イオン交換体層が形成されるようにして製膜する方法である。

【0018】その第1方法を具体的に説明すると以下のとおりである。例えば陰イオン交換性ポリマー溶液からのキャスト製膜において片面側に溶媒が残存する状態で貧溶媒に浸漬し、多孔層を成形させる方法、熱可塑性陰イオン交換ポリマーもしくはその前駆体の製膜時片面に溶解性微粒子を埋め込んだ後溶出する方法、又は陰イオン交換基含有もしくはその前駆体モノマー溶液を膜状に重合するにあたり片面に溶解性微粒子や重合物に対する貧溶媒を添加したモノマー溶液を塗布し重合せしめる方

法などが挙げられる。

【0019】第2の方法は、多孔性陰イオン交換体層と陰イオン交換膜を別途製造して用意し、事前に両者の格別な一体化をおこなわず、電気再生式脱イオン装置に組み立てる際に密接して重ねて配置する方法であり、第3の方法は、多孔性陰イオン交換体層又はその前駆体と、陰イオン交換膜又はその前駆体とを個別に製造し製造後両者を接合して積層一体化する方法である。特に第2と第3の方法は、多様な多孔性陰イオン交換体層材料が使用できる点で好ましい。

【0020】本発明に使用する陰イオン交換膜としては、各種のものが特に制限されることなく使用可能であり、それについて例示をもって説明すると以下のとおりである。すなわち、スチレンージビニルベンゼン重合膜をクロルメチル化後アミノ化した陰イオン交換膜、ビニルピリジンージビニルベンゼン系陰イオン交換膜、ポリスルホン系のクロルメチル化アミノ化ポリマー溶液からのキャスト膜、陰イオン交換樹脂の粉末と熱可塑性バインダーもしくはバインダー溶液の混合物から膜状に成形した不均一イオン交換膜、ポリプロピレンフィルムや含フッ素ポリマーフィルムに陰イオン交換基に転換できるモノマーをグラフト重合した陰イオン交換膜、又はパーフルオロ系陰イオン交換膜等が使用できる。

【0021】上記陰イオン交換膜の陽極側に設置される多孔性陰イオン交換体層について説明すると以下のとおりである。本発明における多孔性陰イオン交換体層の多孔度とは、含水率を0%に乾燥した陰イオン交換体層の見掛け密度と陰イオン交換体層の構成材料の真密度との差を前記真密度の百分率で表したものである。その多孔性陰イオン交換体層については、多孔度が20%以下では、OHイオンの拡散希釈の効果が少なく、また逆に多孔度が95%以上では、多孔性陰イオン交換体層の機械的強度が低下し使用時に多孔性が損なわれかえって拡散希釈効果が低減することから、多孔度が、20～95%、好ましくは25～90%、特に30～85%が好ましく使用できる。

【0022】そして、かかる多孔度20～95%の多孔性陰イオン交換体層の最大孔径については、小さいとOHイオンの拡散希釈の効果が不足し、大きいと濃縮液中の硬度成分が多孔体層の内部まで侵入しやすくなることから、0.01～500 $\mu$ mが必要で、好ましくは0.1～300 $\mu$ mがよい。なお、本発明における最大孔径とは、ASTM F-316に記載されているバブルポイント法により求められるものである。

【0023】その多孔性陰イオン交換体層の厚みについては、薄いと濃縮液中の硬度成分が多孔体層を貫き陰イオン交換膜表面に到達しやすく、厚過ぎると陰イオン交換体層の電気抵抗が大きくなることから、望ましくは多孔体層の最大孔径の5倍以上、好ましくは10～500倍、特に20～100倍がよい。さらに多孔性陰イ

ン交換体層の厚みは $10\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ 、好ましくは $20\mu\text{m}\sim 8\text{mm}$ 、特に $40\mu\text{m}\sim 5\text{mm}$ がよい。また、陰イオン交換膜の陽極側に設置される多孔性陰イオン交換体層としては、最大孔径 $0.01\sim 10\mu\text{m}$ の微多孔性基材に陰イオン交換性官能基を具備させたものが好ましい。

【0024】かかる多孔性陰イオン交換体層について、それを形成する材料あるいは製造方法等に関し、より具体的に説明すると以下のとおりである。最大孔径 $0.01\sim 500\mu\text{m}$ 、厚み $10\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ の微多孔性膜、例えばポリエチレン、ポリプロピレン等のオレフィン系、あるいはポリ四弗化エチレン等の含フッ素樹脂系からなる微多孔性膜に、陰イオン交換基または陰イオン交換基に変換できるモノマーやポリマー溶液を、その多孔性を損なわない程度に付着させ、重合及び乾燥等の手段により陰イオン交換基を微多孔性膜の壁面に固定する方法が好ましく使用される。なお、上記微多孔性膜としては最大孔径が $0.01\sim 10\mu\text{m}$ であるものが好ましい。さらに上記微多孔性膜の厚みは $10\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ が好ましい。

【0025】その方法については、以下の3通りが例示できる。

(1)そのような陰イオン交換基または陰イオン交換基に変換できるモノマーとしては、エチレンイミン、ビニルアミン、ビニルピリジン、アリルアミン、クロルメチルスチレン等があり、それらをラジカル重合や放射線重合等で微多孔性膜の壁面に固定化する方法。

(2)ポリエチレンイミン、ポリアリルアミン、ポリアミジン、ヘキサメチレンジアミン-エピクロロヒドリン重縮合物、ジシアンジアミド-ホルマリン重縮合物、グアニジン-ホルマリン重縮合物、ポリビニルベンジルトリメチルアンモニウムクロリド、ポリ(4-ビニルピリジン)、ポリ(2-ビニルピリジン)、ポリ(2-ジメチルアミノエチルアクリレート)、ポリ(2-ジメチルアミノエチルメタクリレート)、ポリ(1-ビニルイミダゾール)、ポリ(2-ビニルピラジン)、ポリ(4-ブテニルピリジン)、ポリ(N, N-ジメチルアクリルアミド)、ポリ(N, N-ジメチルアミノプロピルアクリルアミド)又はそれらの塩を含有する水溶性ポリマーを多孔性膜の壁面に付着後、加熱処理やポリマー中の反応サイト、例えば窒素原子に結合した活性水素を利用しホルマリン、エピクロロヒドリンあるいはアルキレンジハライドと反応させ不溶化する方法。

(3)上記水溶性カチオンポリマー単位を含有する水に不溶なコポリマーの有機溶媒溶液、あるいはアミノ化ポリスルホン系ポリマーの有機溶媒溶液を微多孔性膜の壁面に付着後、加熱処理により固定化する方法。

【0026】そして、前記した以外の別の好ましい多孔性陰イオン交換体層としては、粒径 $1\sim 1000\mu\text{m}$ の陰イオン交換樹脂100質量部とバインダー1~20質

量部からなる最大孔径が $0.5\sim 500\mu\text{m}$ の成形体がある。この多孔性陰イオン交換体層形成方法としては、粒径 $1\mu\text{m}\sim 1000\mu\text{m}$ の陰イオン交換樹脂100質量部とバインダー1~20質量部に必要に応じ溶解性微粉末や溶解性成形助剤を加えて混練し、多孔度20~80%、厚み $100\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ に成形する方法が例示される。上記方法においては、バインダーが1~10質量部である場合がより好ましい。特に陰イオン交換樹脂自体に多孔性を有する所謂ポーラス型やハイポーラス型陰イオン交換樹脂を使用することで多孔度の高い陰イオン交換体層が得られるので好ましい。

【0027】また、それ以外にも平均径(平均太さ) $1\sim 100\mu\text{m}$ の陰イオン交換繊維が面密度 $20\sim 200\text{g}/\text{m}^2$ に集積された最大孔径が $0.1\sim 500\mu\text{m}$ の集合体も本発明の多孔性陰イオン交換体層として好ましく使用される。この多孔性イオン交換体層としては厚みが $100\mu\text{m}\sim 10\text{mm}$ の不織布が好ましい。

【0028】かかる多孔性陰イオン交換体層は、EDI装置の組み立て時に陰イオン交換膜の陽極側に配置して使用することができるものの、予め多孔性陰イオン交換体層と陰イオン交換膜と一体的に複層化して使用することができる。特に、多孔性陰イオン交換体層の厚みが薄い場合には、前記のとおり複層化して使用するのが取り扱いの点で好ましい。このようにして形成あるいは組み立てられる陽極室側に多孔性陰イオン交換体層を有する陰イオン交換膜は、その特徴を活かし、脱塩、濃縮プロセスに使用できるが、特に電気再生型脱イオン水製造装置(EDI装置)に使用される。

【0029】そのEDI装置の一般的な構成は、以下の通りである。すなわち、陽極を備える陽極室と陰極を備える陰極室との間に、複数枚の陽イオン交換膜と陰イオン交換膜とを交互に配列して、陽極側が陰イオン交換膜で区画され、陰極側が陽イオン交換膜で区画され、陽イオン交換体と陰イオン交換体が充填された脱塩室と、陽極側が陽イオン交換膜で区画され、陰極側が陰イオン交換膜で区画された濃縮室とを交互に、2~300組程度直列に配置する。

【0030】そして、脱塩室には被処理水を流し、濃縮室には濃縮された塩類を排出するための水を流しながら、電流を流すことにより脱塩を行うことができる。各ユニットセルには、脱塩室において水解離が生じる2~10V程度の電圧を印加することができる。上記EDI装置における陰イオン交換膜の陽極側に本発明の多孔性陰イオン交換体層を配置することにより、安定して脱イオン水を得ることができる。本発明の脱イオン水製造方法は、脱塩室に供給する被処理水が、電導度が $1\sim 500\mu\text{S}/\text{cm}$ で硬度成分が炭酸カルシウム換算で $10\sim 5000\text{ppb}$ であるものの脱塩に適している。

【0031】また、本発明のEDI装置の脱塩室に充填されるイオン交換体については、各種イオン交換体が各

種態様で何等制限なく使用でき、それには、例えば陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂の混合体、陰イオン交換樹脂層と陽イオン交換樹脂層を交互に被処理水の流れ方向に多段に積み重ねたレイヤー構造体、又は陰イオン交換樹脂層と陽イオン交換樹脂層がモザイク模様、格子模様もしくは一方のイオン交換樹脂層が連続した海層で他方のイオン交換樹脂層が海層に点在する島層の充填体が例示される。また、形状については、粒状以外もあり、それにはイオン交換繊維とイオン交換樹脂との混合体、陰イオン交換繊維及び陽イオン交換繊維の混合体、イオン交換体と導電性体との複合体、並びに陰イオン交換樹脂及び陽イオン交換樹脂を結合剤で板状に形成した板状イオン交換体などが挙げられる。

#### 【0032】

【実施例】次いで、本発明に関し実施例に基づき更に詳しく説明するが、本発明は、これら実施例に何等限定されなるものではなく、特許請求の範囲の記載に基づいて特定されるものであることは勿論である。

【0033】〈製造例1(複層陰イオン交換膜製造例)〉まず、陰イオン交換膜を以下のとおり作成した。低密度ポリエチレン70質量%とエチレン-プロピレン-ジエンゴム30質量%とを混練機(東洋精機製作所製ラボプラストミル)で150℃、30分混合混練し得られた混合物からなるバインダーポリマーと、強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化学製ダイイオンSA-10A)の乾燥粉砕品(平均粒径50μm)とを、混合比40/60(質量比)で混合し、ラボプラストミルで130℃、50rpm、20分混練した。得られた混練物を平板プレスにより160℃で、加熱溶融プレスし、厚さ500μmの陰イオン交換膜1を得た。

【0034】そして、その陰イオン交換膜と組み合わせる多孔性陰イオン交換体層1は以下のとおり作成した。上記バインダーとポーラス型強塩基性陰イオン交換樹脂(三菱化学製ダイイオンPA316)の乾燥粉砕品(平均粒径50μm)とを、混合比5/95質量比で混合しラボプラストミルで130℃、50rpm、20分混練し、次いで混練物を平板プレスにより160℃で加熱溶融プレスし、多孔度45%、厚さ300μmの多孔性陰イオン交換体層1を得た。該多孔体陰イオン交換体層1における最大孔径は、水媒体中でのバブルポイントから50μmであった。前記のようにして得た陰イオン交換膜1と多孔性陰イオン交換体層1とを140℃でプレスで貼り合わせ層厚780μmの複層陰イオン交換膜1を得た。

【0035】〈製造例2(複層陰イオン交換体膜製造例)〉多孔性陰イオン交換体層2を以下のとおり作成した。多孔度90%、孔径1μm、厚み150μmのポリテトラフルオロエチレンからなる微多孔性膜を60℃の放射線を200kGy照射した後、クロロメチルスチレン2質量%、重合開始剤であるナイパーBO(日本油

脂社製)0.08質量%のヘキサン溶液に浸漬し、60℃16時間加温した。得られた膜を乾燥したところ質量増加率は10%であった。次いでトリメチルアミンのメチルアルコール溶液に浸漬し陰イオン交換基を導入し、多孔度85%、厚みが150μmの多孔性陰イオン交換体層2を得た。該多孔体陰イオン交換体層2における最大孔径は、イソプロピルアルコール媒体中でのバブルポイントから0.9μmであった。前記のようにして得た多孔性陰イオン交換体層2と製造例1で作成した陰イオン交換膜1とを140℃でプレスで貼り合わせ640μmの複層陰イオン交換膜2を得た。

【0036】〈製造例3(陰イオン交換体層製造例)〉多孔性陰イオン交換体層3を以下のとおり作成した。径(太さ)40μmのポリプロピレン製繊維からなる500g/m<sup>2</sup>の不織布に、60℃の放射線を200kGy照射した後、クロロメチルスチレンに浸漬し、温度60℃で16時間グラフト重合させ、グラフト率110%の重合物を得た。これをトリメチルアミンのメチルアルコール溶液に浸漬し陰イオン交換基を導入し、多孔度55%、厚みが2mmの多孔性陰イオン交換体層3を得た。該多孔体陰イオン交換体層3における最大孔径は、水媒体中でのバブルポイントから40μmであった。

【0037】〈製造例4(陽イオン交換膜製造例)〉陰イオン交換膜と対になる陽イオン交換膜を、強酸性陽イオン交換樹脂(三菱化学製ダイイオンSK-1B)を使用した以外は実施例1の陰イオン交換膜1と同様にして厚さ500μmの陽イオン交換膜1を得た。

【0038】〈製造例5(陰イオン交換体層製造例)〉多孔性陰イオン交換体層4を以下のとおり作成した。粒径400~600μmの4級アンモニウム塩型陰イオン交換樹脂(三菱化学製、商品名:ダイイオンSA-10A)100質量部とエチレン-プロピレン-ジエンゴム3質量部を150℃、30分混合後、該混合物を平板プレスで厚さ6mm、多孔度45%、最大孔径220μmの多孔性陰イオン交換体層を得た。

【0039】〈実施例1〉上記陽イオン交換膜1と製造例1で作成した多孔性陰イオン交換体層1を有する複層陰イオン交換膜1とを多孔性陰イオン交換体層1が陽極側になるよう脱塩室枠(ポリプロピレン製)及び濃縮室枠(ポリプロピレン製)を介して配列して締め付けたフィルタープレス型透析槽(濃縮室にはポリプロピレン製ネットを挿入)からなる有効面積507cm<sup>2</sup>[横(=室枠幅)13cm、縦(=脱塩長)39cm]×3対の電気透析槽を構成した。

【0040】そして、脱塩室にはカチオン交換樹脂、アニオン交換樹脂及びバインダーを混合して板状に成型加工したものを乾燥状態で充填し、濃縮室には流路を確保するための合成樹脂製のスペーサーを充填した。上記両イオン交換樹脂は、粒径が400~600μm、イオン交換容量が4.5ミリ当量/g乾燥樹脂のスルホン酸酸

型(H型)陽イオン交換樹脂(三菱化学製、商品名:ダイヤイオンSK-1B)及び粒径が400~600 $\mu$ m、イオン交換容量が3.5ミリ当量/g乾燥樹脂の4級アンモニウム塩型(OH型)陰イオン交換樹脂(三菱化学製、商品名:ダイヤイオンSA-10A)であり、イオン交換容量比が50/50となるようにしたものである。

【0041】次いで、このEDI装置を用いて、工業用水を砂ろ過後、逆浸透膜装置で1段処理した表1に示す被処理水を脱塩室へ供給しつつ電圧を印加し、表2に示す条件で連続1000時間運転し、電圧変化及び被処理水の比抵抗の安定性をしらべた。得られた結果は表2及び表3に示した。なお、表2の流量はいずれも一室当たりの流量である。

【0042】

【表1】

	脱塩室供給水
電気伝導度( $\mu$ S/cm)	10
pH	5.6
シリカ( $\mu$ g/L)	600
硬度成分( $\text{mg/L as CaCO}_3$ )	0.2

【0043】〈実施例2〉この実施例では、実施例1における多孔性陰イオン交換体層1を有する複層陰イオン交換膜1の替りに製造例2の複層陰イオン交換膜2を使

用した以外は、実施例1と同様にして脱イオン試験を行い、得られた結果を表2および表3に示した。

【0044】〈実施例3〉この実施例では、実施例1における多孔性陰イオン交換体層1を有する複層陰イオン交換膜1の替りに製造例3の多孔性陰イオン交換体層3を陽極側に製造例1で作成した陰イオン交換膜2を陰極側になるよう重ねて配置した以外は、実施例1と同様にして脱イオン試験を行い、得られた結果を表2及び表3に示した。

【0045】〈実施例4〉実施例3の多孔性陰イオン交換体層3の替りに製造例5で作成した多孔性陰イオン交換体層4を使用した以外は、実施例3と同様にして脱イオン試験を行い、得られた結果を表2及び表3に示した。

【0046】〈比較例1〉この比較例では、実施例1における多孔性陰イオン交換体層1を有する複層陰イオン交換膜1の替りに製造例1で作成した陰イオン交換膜1を使用した以外は、実施例1と同様にして脱イオン試験を行い、得られた結果を表2及び表3に示した。

【0047】〈比較例2〉この比較例では、実施例1における複層陰イオン交換膜1の多孔性陰イオン交換体層を陽極側に配置する替りに陰極側に配置した以外は、実施例1と同様にして脱イオン試験を行い、得られた結果を表2及び表3に示した。

【0048】

【表2】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
被処理水流量(L/h)	90	90	90	90	90	90
濃縮水循環流量(L/h)	32	32	32	32	32	32
電流密度(A/dm <sup>2</sup> )	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2
被処理水回収率(%)	90	90	90	90	90	90

【0049】

【表3】

	実施例1	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1	比較例2
初期						
電圧(V/片)	3.6	3.5	3.8	4.0	4.0	3.5
比抵抗(M $\Omega$ /cm)	17	17	17	17	17	17
1000時間後						
電圧(V/片)	3.6	3.5	3.8	4.1	12	10
比抵抗(M $\Omega$ /cm)	17	17	16	16	2	2

【0050】これら試験の結果を示す表2及び表3の記載から明らかなように、本発明では、陰イオン交換膜の陽極側に多孔性陰イオン交換体層を配置することにより、EDI装置を長期間運転した後も該装置の電圧上昇がなく、かつ製造された脱イオン水も比抵抗が高く安定

している。

【0051】

【発明の効果】本発明によれば、EDI装置の陰イオン交換膜の陽極側に多孔性陰イオン交換体層を配置することにより、陰イオン交換膜の濃縮側での硬度成分の析

出、蓄積が抑制でき、その結果EDI装置を長期間運転しても、電圧上昇を回避できると共に製造された脱イオ

ン水は比抵抗の低下もないものであり、本発明は卓越した効果を奏するものである。



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**